EVALUACION DEL CUESCO DE PALMA AFRICANA Y DEL CARBON DEL CERREJON PARA PRODUCIR CARBON ACTIVADO

Anundo Polanía León*, Jaime Castro, Orlando Argüello y José María Rincón
Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia
Bogotá, Colombia.

Indice de palabras claves: Activación, adsorción, carbón activado, carbón de El Cerrejón, Carbonización, cuesco de Palma Africana.

RESUMEN

Se produjeron carbones activados a partir de carbón de El Cerrejón y del Cuesco de Palma Africana mediante activación con vapor de agua y KOH, a 700 y 800 ó 900°C variando la relación activante/carbonizado y el tiempo de activación.

Los tiempos de activación a los que se desarrolla mayor área superficial son mucho más cortos con el vapor de agua que con el KOH. Al activar con este último se obtienen valores de área superficial similares en las dos materias primas, según la temperatura de trabajo, mientras que la activación con vapor de agua, presenta características totalmente diferentes.

La activación del Cuesco de Palma Africana con KOH, produce carbones esencialmente microporosos, mientras que con vapor de agua, produce carbones activados con una apreciable mesoporosidad favorecida por el incremento de la temperatura. La activación del carbón de El Cerrejón con KOH o vapor de agua produce carbones activados microporosos. En líneas generales se puede decir que el tipo de textura porosa obtenida en la producción de un carbón activado, es función no sólo de los agentes activantes utilizados, sino también del tipo u origen de la materia prima, mientras que la calidad del carbón activado, (área superficial total), es función del tiempo y de la temperatura de activación, al menos con los materiales de partida usados en este trabajo.

ABSTRACT

The quality of two raw materials, El Cerrejón Coal and African Palm Shells, was evaluated in the obtention of activated carbons by KOH and Steam at 700 and 800°C (or 900oC) varing both the activating agent/carbon ratio and the activation time.

The obtained surface areas are characteristics of activated carbons. The required

times to obtain the greater area, are smaller for steam activation than KOH activation. The last treatment produces active carbons with similar surface areas from both of the two raw materials, depending on the activation temperature; meanwhile the steam activation presents characteristics comparatively different.

The KOH activation of African Palm Shells yields carbons essentially microporous, while, in addition, the steam method produces valuable mesoporosity, favored by increasing the temperature. El Cerrejón Coal activation with KOH and Steam produces microporus activated carbons. Briefly, we can say that the porous texture nature obtained in the activated carbons production, is a function of both, the type and origin of the raw materials, and the activating agent; meanwhile the active carbon quality (evaluated as surface area developed) is a function of time and temperature of the treatment.

INTRODUCCION

El carbón activado es un material de gran área superficial a lo largo de la cual ocurre la adsorción o fijación de gases, vapores o solutos; posee una estructura eminentemente porosa constituida por micro, meso y macroporos.

Su proceso de producción incluye: 1) Una carbonización llevada a cabo entre 600 y 800°C que produce una fina estructura microporosa y 2) La apertura de esa estructura mediante la acción de agentes químicos o gases y a temperaturas entre 700 y 900°C, lo que se conoce como activación.

En Colombia el carbón activado es casi en su totalidad importado. La producción nacional se limita a la operación en pequeñas plantas (quizás no más de dos) con una tecnología y calidad que no compiten con las de países exportadores. La falta de técnicas de control de calidad a nivel industrial sobre las propiedades del carbón activado, han conducido a un marcado desconocimiento del material, fenómeno que se traduce en muchos casos en la utilización equivocada dentro de un fin determinado.

Existe un interés creciente en el medio industrial e investigativo nacional para su producción y en varios estudios económicos se le ha ubicado en los primeros lugares en las listas de factibilidad de producción. Se han realizado algunos trabajos de factibilidad de producción y mercadeo, que no han sido bien acogidos por industriales colombianos (1) (2). En algunas universidades del país se han hecho varios trabajos de investigación tecnológica (3,4,5,6,7) sobre la producción de carbón activado, orientados en su mayoría al estudio de diferentes materias primas. Estos trabajos carecen de una apropiada exploración de las características de los carbones activados obtenidos, ya que utilizan métodos de evaluación que no reflejan, en una forma adecuada sus diversas propiedades.

Este trabajo muestra el efecto que tienen las variables de producción de carbón activado, en la calidad (expresada en términos de área superficial) de aquellos producidos a partir de cuesco de Palma Africana y del carbón de El Cerrejón, permitiendo precisar o fijar las condiciones experimentales más apropiadas que

facilitarán un escalammiento a nivel de planta piloto. De otra parte se efectúa la caracterización de los carbones activados producidos a las mejores condiciones de activación, mediante la obtención de sus isotermas de adsorción con las cuales se expresan directamente sus propiedades intrínsecas.

PARTE EXPERIMENTAL

1) Efecto de las variables de producción en la preparación de carbón activado.

Las variables consideradas fueron:

- Agente activante: Naturaleza y Relación Activante/carbonizado. Se usó KOH y vapor de agua.

- Temperatura de activación: 700, 800 y/o 900°C.

- Tiempo de Activación: Desde 0.5 hasta 7 horas.

El parámetro de medida de la efectividad de la activación realizada, fue el área superficial específica, determinada por la adsorción de vapor de benceno a 20°C, con un equipo de tipo gravimétrico siguiendo la técnica de la compañía, SUTCLIFFE, SPEAKMAN & Co. (8).

La materia prima luego de molida, fue carbonizada en ausencia de aire a 600°C con un tiempo de residencia de 1 hora en un reactor de acero, con entrada y salida para gases. El proceso de activación se llevó a cabo en un reactor de acero diseñado y construido especialmente para ello (figura 1), el cual posee una doble camisa o tubo interior concéntrico en la cual se coloca la muestra cuando se desea hacer activación con gases. Esta camisa se retira cuando se hace activación química (KOH).

La activación con KOH implicó la impregnación de carbonizado con una solución del hidróxido en caliente y la evaporación del solvente utilizado (10) seguido del tratamiento térmico a la temperatura y el tiempo deseados para la activación. Con el fin de conocer la mejor relación KOH/carbonizado se hicieron varios ensayos de activación encontrándose que la mejor relación (en peso) para el carbón de El Cerrejón fue 1/1 (10) y para el cuesco de Palma Africana fue 0.6/1 (11). La activación con vapor de agua consistió en someter la muestra del carbonizado a un flujo de vapor en contra corriente, controlable mediante llaves. También se hicieron varios ensayos de activación para conocer la mejor presión de vapor encontrándose que entre 10 y 20 Lb/plg^2, se obtienen los mejores resultados (10, 11). Establecidas las relaciones activante/carbonizados más adecuadas, se procedió a determinar el efecto del tiempo de activación en el área superficial de los carbones producidos a 700°C, 800 y/o 900°C.

2) Caracterización de la textura de carbones activados obtenidos a las mejores condiciones de activación. Para esto se determinaron las isotermas de adsorción de vapor benceno a 20°C de los carbones de mayor área superficial obtenidos en 1, utilizando el equipo referenciado anteriormente.

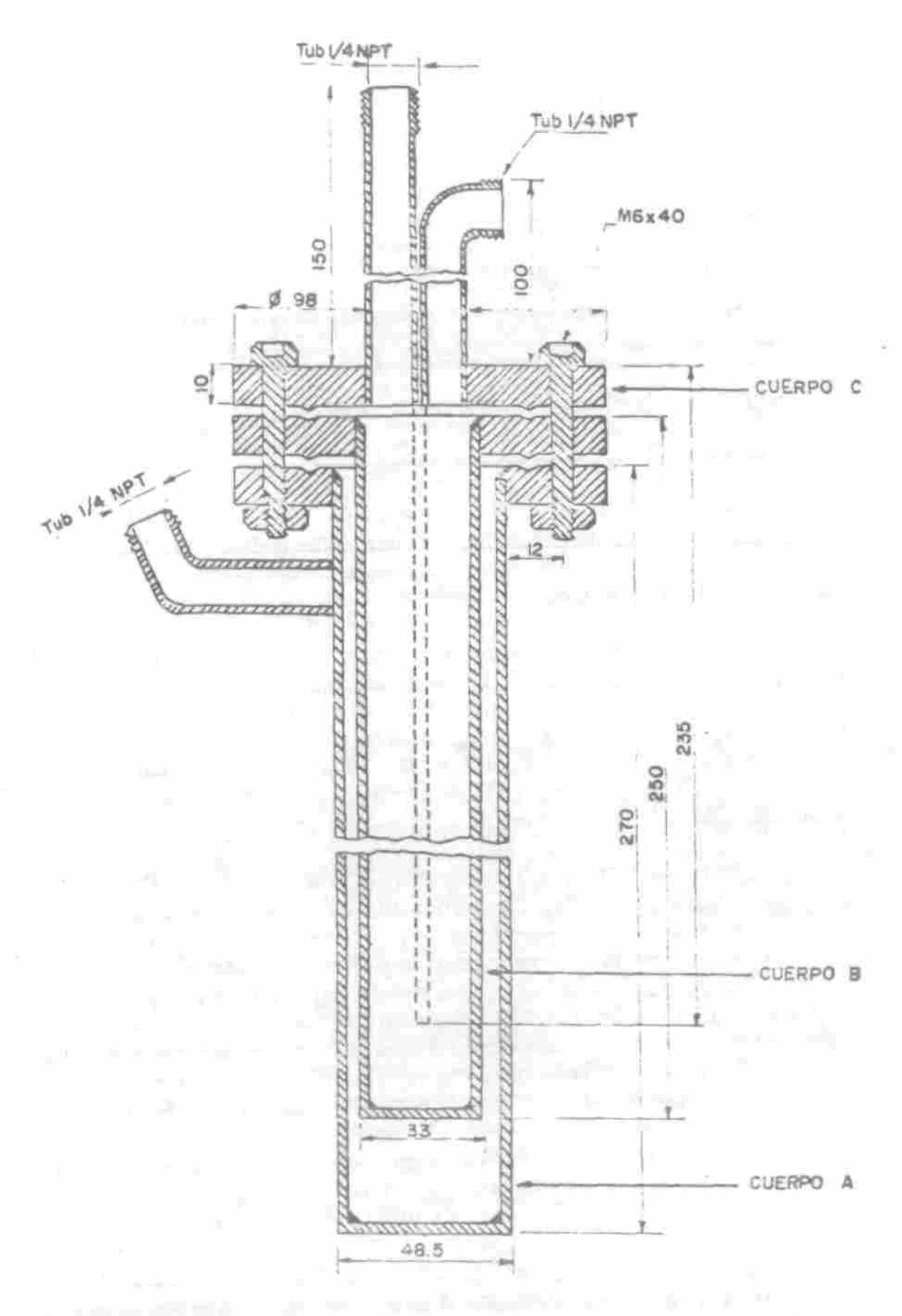


FIGURA 1. Reactor de activación física y química hecho en acero con entrada y salida para gases y sistema de medida de temperatura y presión internas (dimensiones señaladas en mm).

RESULTADOS Y DISCUSION

Las materias primas utilizadas y sus carbonizados se denominarán así:

- Cuesco de Palma Africana= P.A.
- Carbonizado de Cuesco de Palma Africana= C - P.A.
- Carbón de El Cerrejón= C.C.
- Carbonizado de carbón de El Cerrejón= C - C.C.

1) Efecto de variables de producción en la preparación de carbón activado.

La figura 2 muestra las áreas de superficie desarrolladas por los carbonizados de P.A. y de C.C. (a 700 y 800°C) como efecto del tiempo de activación con KOH a la mejor relación activante/carbonizado (0.6/1 y 1/1 respectivamente).

Se destaca la acción de la temperatura: en todo el rango de tiempo, las áreas alcanzadas a 800°C son mayores que a 700°C. El efecto es bien marcado y diferente entre las dos materias primas, lo que indica características bien distintas en el fenómeno de gasificación comprometido.

Obsérvese también que los dos máximos de P.A. se alcanzan más rápidamente que los de C.C. No obstante estas diferencias que hablan indirectamente de la reactividad de los materiales con KOH, las áreas logradas en éstos son del mismo orden entre 850 y 900 m^2/g a 800°C y entre 650 y 750 m/g a 700°C. Pareciera entonces que las áreas de superficie logradas en este proceso de activación, no son dependientes de la materia prima, sino de la temperatura de tratamiento y del tiempo de activación.

El fenómeno observado en las curvas de la figura 2 es típico del proceso que allí ocurre:

La estructura pseudo-grafítica de los carbonizados (12), es atacada por los activantes en los bordes de las placas constituyentes (sitios activos); ocurre así la apertura de poros lo que conduce al incremento del área superficial. Al progresar la reacción de gasificación, y por excesivo desgaste de los constituyentes del material se produce el empequeñecimiento de las cristalitas o pilas pseudografíticas, haciendo que los poros o espacios entre ellas sean mayores, y se formen mesoporos a partir de microporos. Esto trae como consecuencia el decrecimiento del área total. Tal fenómeno se conoce como coalescencia de poros (13) y es lo que estaría ocurriendo en la segunda parte de las curvas de la figura 2.

Otro efecto que tiene esta reacción de gasificación y el tiempo de activación se refleja en los rendimientos; se observó que el C - P.A. es un material que se desgasta más rápido y en mayor proporción que el C-C.C.: de 100 g de cuesco carbonizado quedan en forma de carbón activado entre 50 y 60 g en el intervalo de tiempo estudiado. El C-C.C. presenta un redimiento entre 65 y 70% en el mismo intervalo.

En la figura 3 se muestra el efecto que tiene el tiempo de activación con vapor

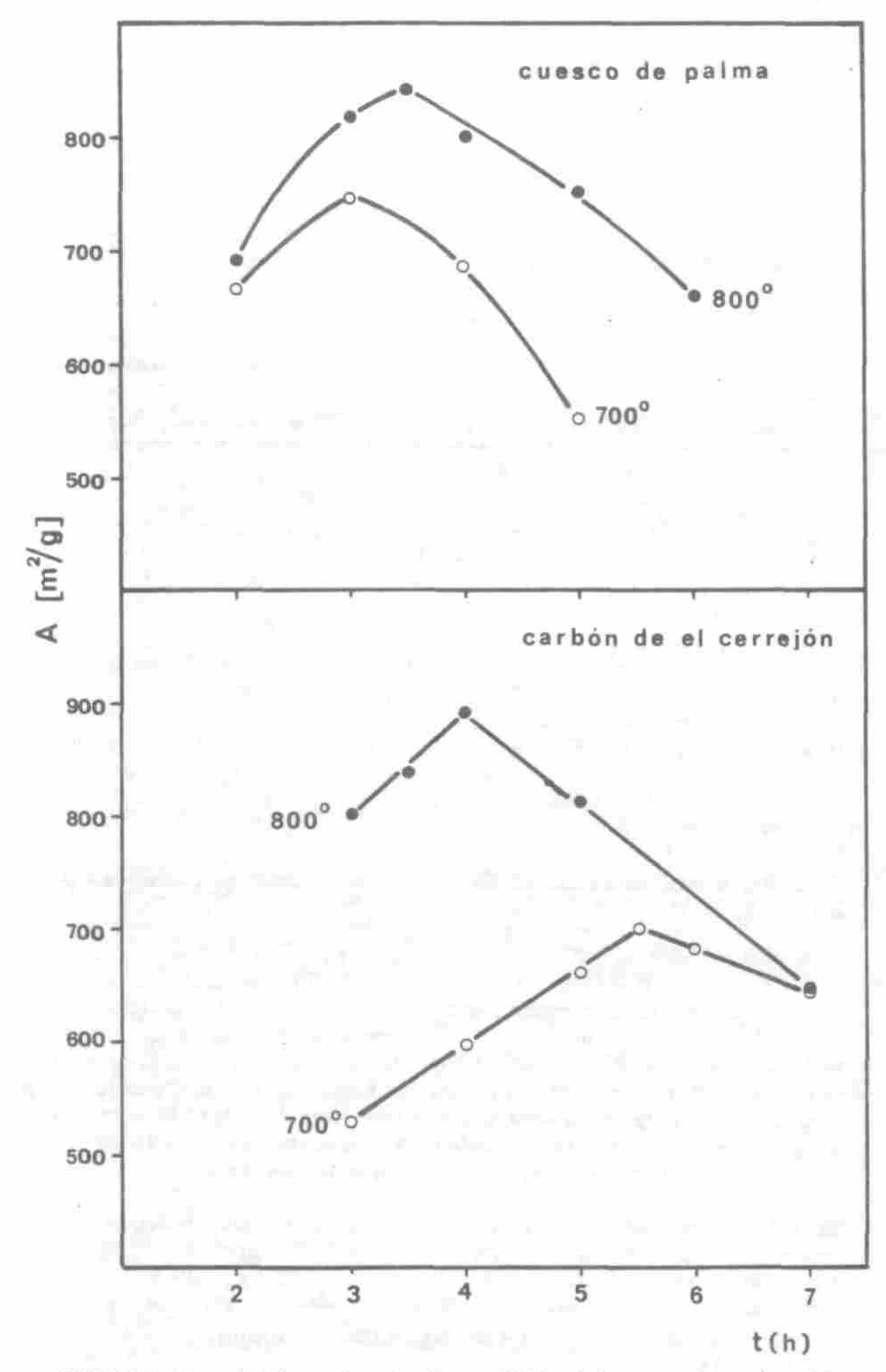


FIGURA 2. Efecto del tiempo de activación con KOH y de la temperatura, sobre el desarrollo de área superficial.

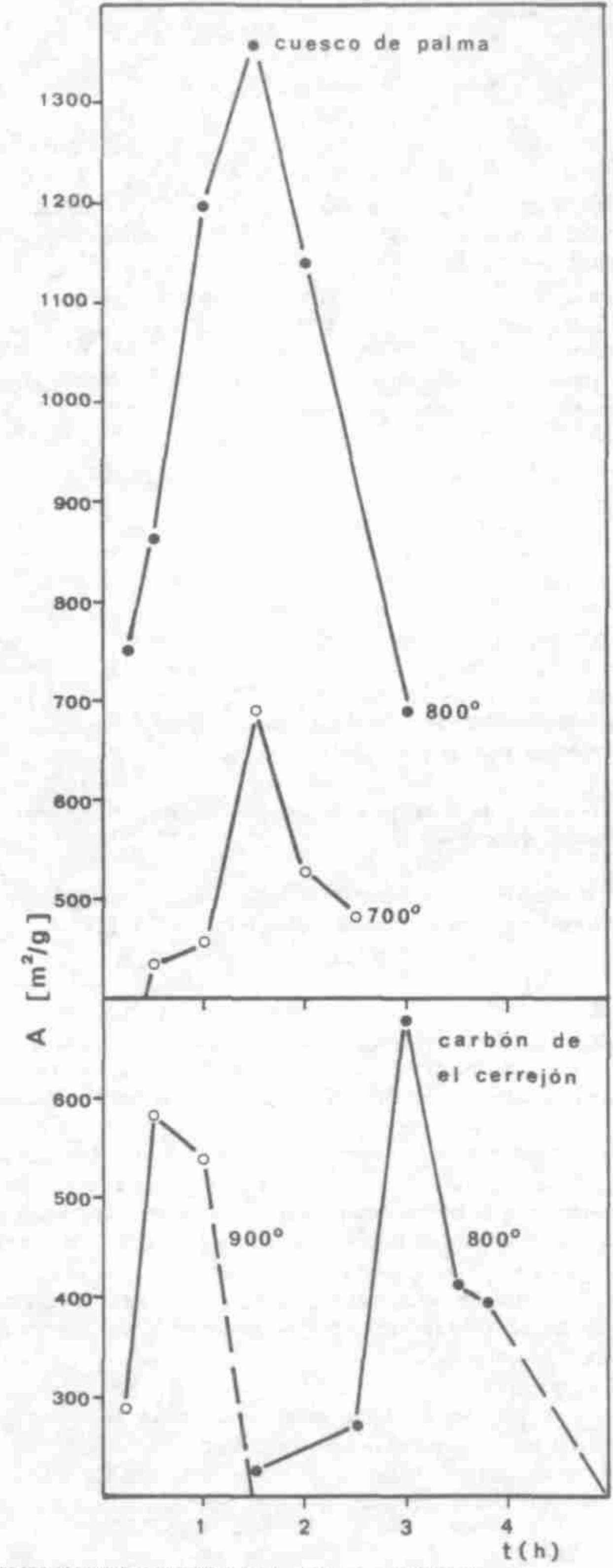


FIGURA 3. Efecto del tiempo de activación con vapor de agua y de la temperatura, sobre el desarrollo de área superficial.

de agua, en las dos materias primas a 700° y 800°C. Se observa un comportamiento diferente al mostrado en la activación con KOH. Con C-P.A. se obtiene el máximo de área superficial a 1.5 horas: a 700°C alcanzó, 700 m^2/g, mientras que a 800°C este valor casi se duplicó, 1350 m^2/g un carbón activado de gran área superficial obtenido en ccrto tiempo. El C.C.C. presentó muy bajo desarrollo de área a 700°C, por lo que se decidió trabajar a 800° y 900°C. Los resultados son bien dicientes: un rápido desarrollo de área que desaparece igualmente rápido con valores que no alcanzan a ser tan buenos como los alcanzados con la activación con KOH. La forma abrupta en que desaparece el sistema poroso de estos carbones, hace pensar en un posible efecto catalítico de gasificación por parte de los constituyentes minerales del C.C., lo cual es de común ocurrencia en este tipo de materiales (14).

En cuanto a los rendimientos en la activación con vapor de agua, el gran desarrollo de área del C-P.A. a 800°C implicó un desgaste bastante alto del material ya que de 100 g de carbonizado solo se recuperaron 19,3 g de carbón activado (a 1,5 horas de activación). En cambio para la misma materia prima a 700°C y para el carbón de El Cerrejón, los gastos no fueron tan pronunciados, entre 58 y 70%. La información brindada hasta aquí habla de las condiciones experimentales básicas que se deberían tener en cuenta en el caso en el que se desee hacer un estudio de producción de carbón activado en una planta experimental, a partir de las materias primas y activantes estudiados.

2) Caracterización de la textura de los carbones activados, obtenidos a las mejo- condiciones de activación.

La figura 4 muestra las isotermas de adsorción de vapor de benceno (a 20°C) de los mejores carbones activados obtenidos con el C-P.A. y KOH a 700 y 800°C.

Se observa en principio la mayor capacidad de adsorción del vapor benceno del carbón activado obtenido a 800°C, debido a su mayor área superficial. Ambos carbones presentan una estructura eminentemente microporosa como se deduce de la forma de las isotermas (de tipo 1) (9); sin embargo, el carbón activado a 800°C presentó un pequeño bucle de histéresis a presiones relativas superiores a 0.6 revelando la presencia de un sistema mesoporoso. A juzgar por la forma de este bucle de histéresis y de las diferencias en los valores de adsorción entre el rango de presiones de benceno en los que se presenta, su contribución a la capacidad de adsorción de este carbón es bien pequeña.

La figura 5 muestra las isotermas de adsorción de vapor de benceno de los carbones activados obtenidos con el C-P.A. sometido a la acción de vapor de agua a 700°C y 800°C (1, 5 h.).

Se observa aquí también el efecto de la temperatura de activación en la capacidad de adsorción; se destaca la presencia de bucles de histéresis reveladores de sistemas mesoporosos más importantes que el obtenido con KOH a 800°C. Nótese que la mesoporosidad obtenida a 800°C contribuye más a la capacidad de ab-

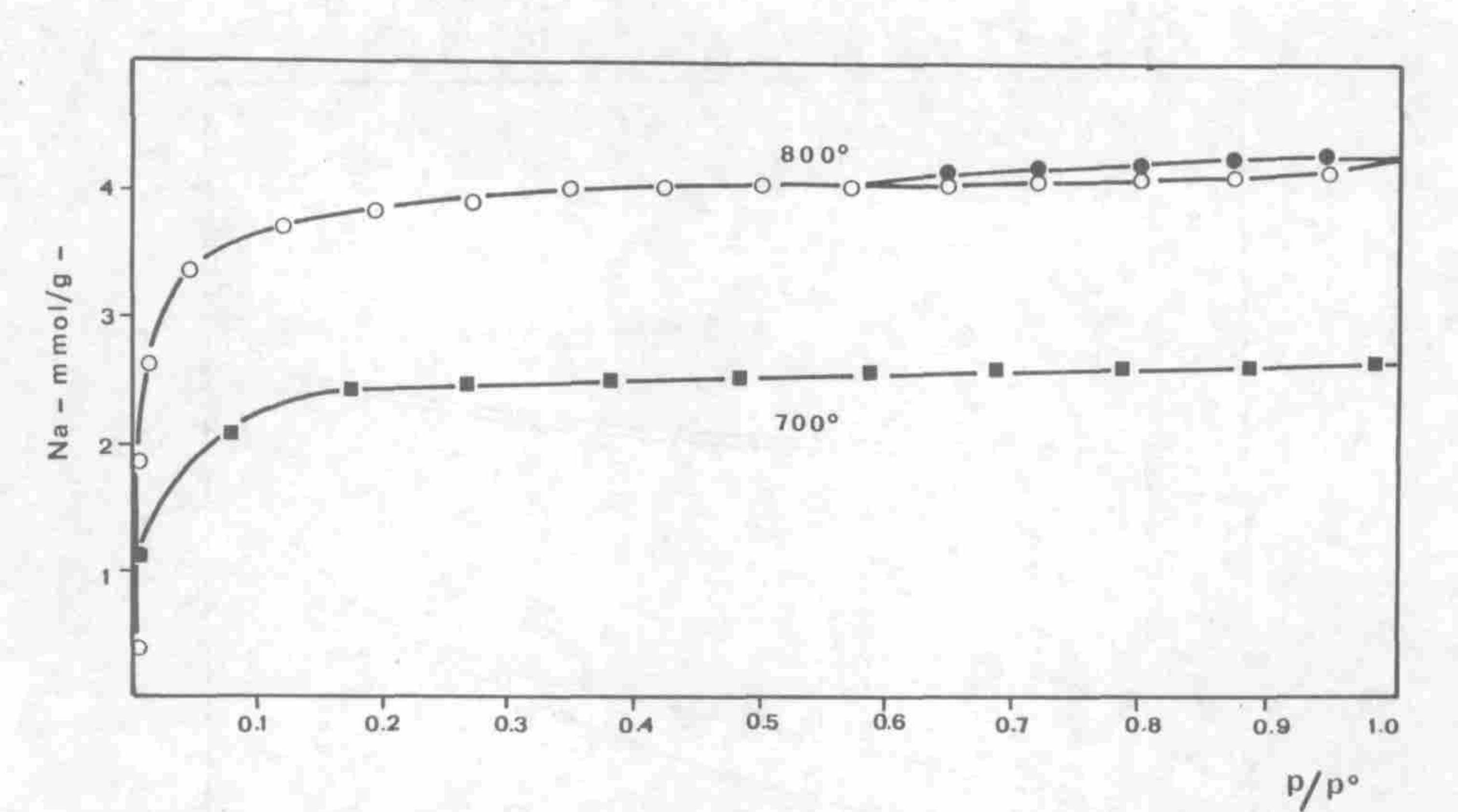


FIGURA 4. Isotermas de adsorción de vapor de benceno de carbones activados de Cuesco de Palma Africana, obtenidos por activación con KOH (ver condiciones de producción en el texto).

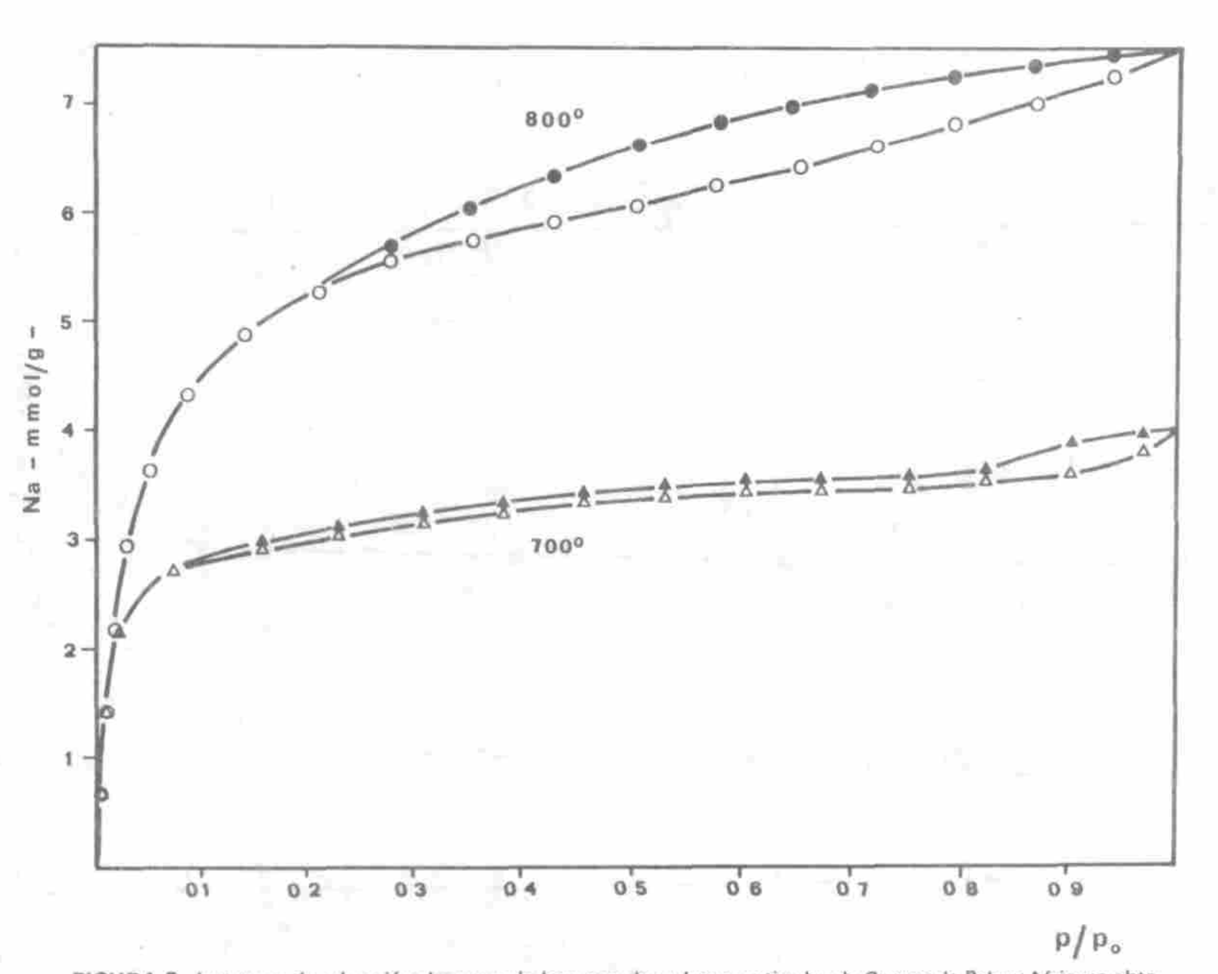


FIGURA 5. Isotermas de adsorción de vapor de benceno de carbones activados de Cuesco de Palma Africana obtenidos por activación con vapor de agua (ver condiciones experimentales en el texto).

sorción que la obtenida a 700°C. Según la clasificación de las formas de los bucles de histéresis y de los poros asociados, los carbones producidos aquí poseen un una mesoporosidad de geometría variada (en forma de cuña, botella, cilíndrica, cónica, etc.) (9).

Desde el punto de vista de la reacción de activación y su relación con la textura desarrollada, se destacan los siguientes hechos:

Mientras que el vapor de agua genera, además de una intensa microporosidad, una apreciable mesoporosidad, el KOH genera carbones enteramente microporosos. Es decir, las reacciones del C-P.A. con el KOH y el vapor de agua tienen características diferentes. El KOH penetra en el carbonizado mediante reacción con los bordes de las placas aromáticas generando microporos, sin embargo, pareciera que no se favorece una reacción que continúe consumiendo los carbonos de tales placas para agrandarlos, sino que el agente activante (el óxido de potasio) salta o pasa a otra placa o a otro borde, quizá por agotamiento de sitios activos de reacción con él. En cambio el vapor de agua sí genera mesoporos a expensas de los microporos que ha formado en el carbonizado, quizá porque este agente activante (H_2O) tienen más sitios activos por placa que el KOH.

La figura 6 ilustra las isotermas de adsorción de vapor de benceno (a 20°C) de los mejores carbones activados obtenidos con el carbón de El Cerrejón, y utilizando como agentes activantes el KOH y el vapor de agua.

Se producen carbones activados microporosos, de mayor capacidad de adsorción en el caso de la activación con KOH, con áreas externas más grandes en aquellos carbones activados con vapor de agua, como se deduce de la forma de las isotermas después de 0.5 de presión relativa. Obsérvese que en ninguno de los cuatro carbones aparecen bucles de histéresis que demuestren la presencia de mesoporos, lo que implica entonces que para este material la reactividad frente a los dos activantes es la misma.

Finalmente se concluye que el tipo de textura porosa que se obtiene en la producción de un carbón activado es función no solo de los agentes activantes utilizados, sino también del tipo u origen de la materia prima, mientras que la calidad del carbón activado, medida en términos de área superficial total, es función del tiempo y de la temperatura de activación al menos con los materiales de partida usados en este trabajo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a INDUPALMA por donar las muestras de Cuesco de Palma Africana y al Programa de Fisiología Vegetal del ICA (Tibaitatá), el préstamo de algunos de los instrumentos aquí utilizados.

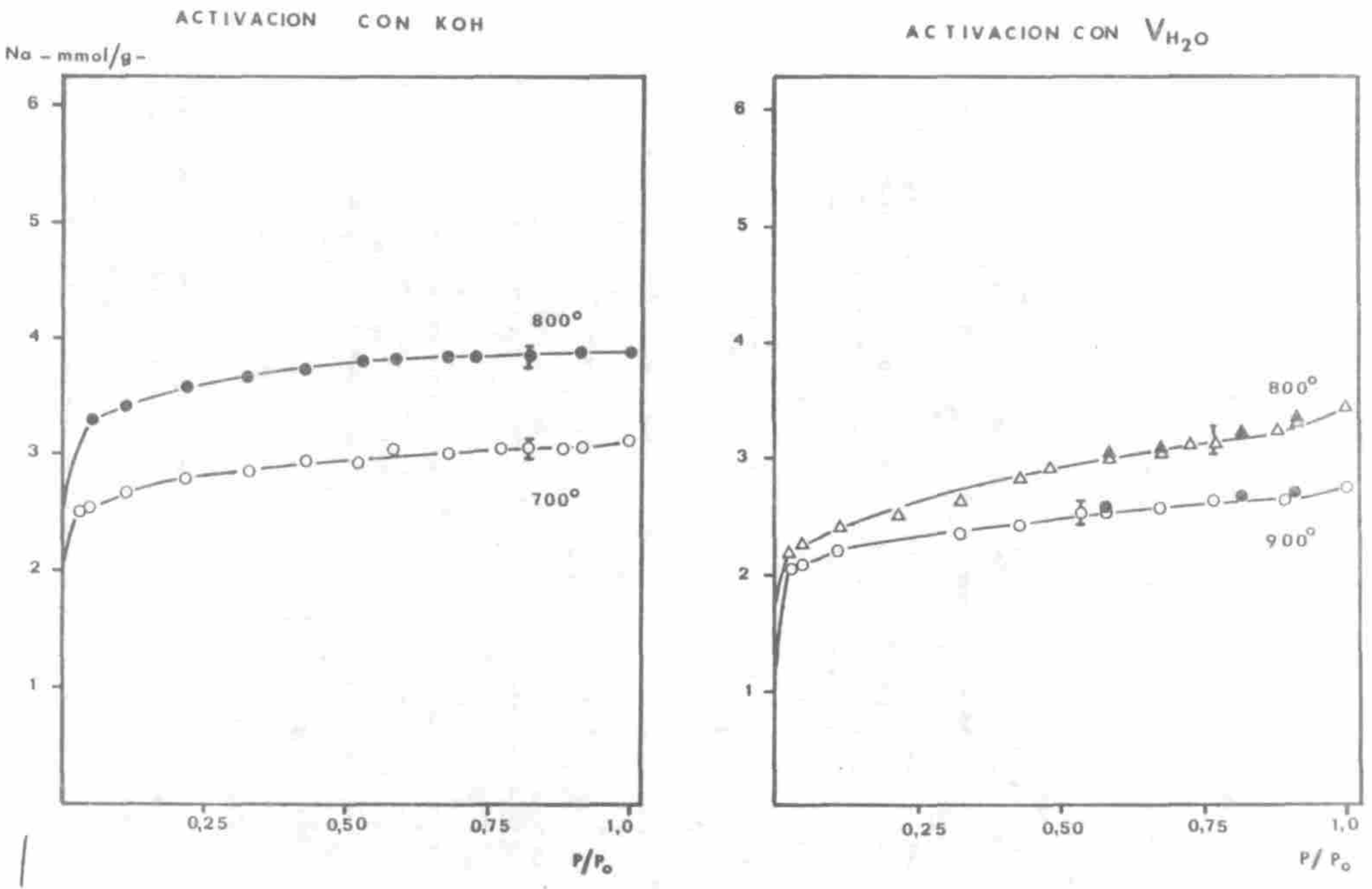


FIGURA 6. Isotermas de adsorción de vapor de benceno de carbones activados producidos con carbón de El Cerrejón. (Ver condiciones experimentales en el texto).

BIBLIOGRAFIA

1. TRUJILLO, D.; G. Palacios, "Estudio Preliminar de factibilidad: Carbón Activado", Procesos y Economía Ltda. Trabajo presentado al Instituto de Fomento Industrial, Marzo 1970.

2. CIPE, "Estudio del mercado colombiano para cuatro productos Químicos", Centro Interamericano de Promoción de Exportaciones, 1971.

3. DIAZ, J.V., Tesis, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 1983.

4. FORERO, H.R.; R.M. Pulecio, Tesis, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia, 1983.

5. FRANCO, B.J.U.; D.A. Léon, Tesis, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 1985.

6. CARDONA, G.E.; A.B. Peña; Revista Colombiana de Química **11** (2), 93, (1982).

7. MADRIÑAN, E.; R. Aluma, Tesis, Departamento de Ingeniería Química, Universidad del Valle, 1970.

8. SUTCLIFFE Speakman & Co. Ltda. "Laboratory Test Methods for active carbons". SUTCLIFFE, Speakman & Co. Ltda., Leigh, Inglaterra.

9. GREGG, S.J.; K.S.W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity, **2da.** Ed. Academic Press, Londres, 1982.

10. CASTRO, V.J. Tesis, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 1988.

11. ARGUELLO, O. Tesis, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 1988.

12. OBERLIN, A.; M. Villey; A. Combaz; Carbon **18**, 347, (1980).

13. MARSH, H. En "Carbon and coal Gasification"; J.L. Figueiredo; J.A. Moulijn, Editores; Martinus Nijhoff Publishers, 1986; Dordrecht - Boston, 1986. p. 27.

14. MAHAJAM, P.P.; P.L. Walker, Jr. Fuel, **58**, 333, (1979).

15. SUTHERLAND, J.W. En "Porous Carbon Solids"; R.L. Bond, Editor, Academic Press, Londres, 1967; p. 1.